Stickstoff-Fluoride
und ihre Bildungsbedingungen

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte
Dissertation

*

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Lisbet Staub
aus Breslau

Referent
Prof. Dr. Dr. Ing. e. h. O. Ruff

Korreferent
Prof. Dr. B. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Mai 1932

Breslau 1932

*26377

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. Otto Ruff, gestatte ich mir, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für wertvolle Anregung und Förderung meiner Arbeit auszusprechen.

Eine vorläufige Veröffentlichung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ist unter dem Titel:

„Stickstoffluoride und ihre Bildungsbedingungen"
Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 198 (1931), 32

und

„Zur Kenntnis des Stickstoff-3-Fluorides"
Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 197 (1931), 273

erfolgt.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	8
A. Theoretische Betrachtungen über Existenzfähigkeit und Bildungsmöglichkeit von Stickstoffluoriden	9—11
B. Die Elektrolyse von Ammoniumbifluorid-Fluorwasserstoffgemischen:	11—35
I. Schilderung der Versuchsbedingungen und Analysenmethoden	11—14
II. Teildiagramm des Systemes NH_3/HF	14—16
III. Untersuchungen über die Bildung von NF_3	16—18
IV. Versuche mit ammoniakreichen Schmelzen (ca. 31—29% NH_3)	18—20
V. Versuche mit Schmelzen mittlerer Konzentrationen (ca. 29—27% NH_3)	21—24
VI. Elektrolyse bei hohen Flußsäuregehalten (bis etwa 16% NH_3)	24—33
1. Kennzeichnung der bis —130° erhaltenen Gasfraktionen	24—28
2. Schilderung der höher als —100° siedenden Elektrolysenprodukte:	28—33
a) NH_2F und Verunreinigungen	28—32
b) Nachlauf des NH_2F	32—33
VII. Tabellarische Uebersicht über die Ergebnisse der Elektrolyse	34—35
C. Versuche über die Einwirkung von Fluor auf Ammoniumbifluorid-Fluorwasserstoffgemische	34—35
D. Zusammenfassung und Schluß	36

Einleitung.

Die ersten Versuche zur Darstellung von Stickstoffluoriden durch Elektrolyse von Ammoniumbifluorid-Fluorwasserstoffgemischen reichen bis 1903 zurück[1]). Doch gelang die Darstellung eines Stickstoffluorides, des NF_3, erst bei der Verwendung reiner Ammoniumbifluoridschmelzen[2]). Schon damals zeigten sich Anzeichen dafür, daß dem in seinen chemischen Eigenschaften trägen NF_3 reaktionsfähigere Produkte beigemischt waren, die zu heftigen Explosionen Anlaß gaben.

Bei der näheren Untersuchung der Bildungsbedingungen des NF_3 zeigten sich unerwartete Schwierigkeiten, es wurde z. B. gelegentlich gar kein NF_3 entwickelt. Ferner wurden mit Änderung der Versuchsbedingungen wechselnde Elektrolysenprodukte erhalten, sodaß ein genaues Studium der Vorgänge bei der Elektrolyse von Ammoniumbifluorid angezeigt erschien.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen sind zum Teil gleichzeitig mit denen des Herrn Dipl. Ing. Hans Wallauer ausgeführt worden[3]). Verfasserin geht daher auf die Versuche des Herrn Wallauer nicht näher ein, sondern bringt gleich einen zusammenfassenden Bericht über den Verlauf der Elektrolyse von Ammoniumbifluorid-Fluorwasserstoffgemischen[4]).

---

[1]) Ruff und Geisel erhielten bei der Elektrolyse einer etwa 10% NH_3 enthaltenden wasserfreien Fluorwasserstoffsäure an der Anode nur Fluor. Ruff u. Geisel, Ber. d. D. Chem. Ges., 36 (1903), 2677.

[2]) O. Ruff, I Fischer und F. Luft, Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 172 (1928), 417.

[3]) Hans Wallauer, Dissertation, Breslau.

[4]) Einen zweiten Weg zur Darstellung von Stickstoffluoriden durch Einwirkung von Fluor auf Ammoniak beschreibt Ernst Hanke. Ernst Hanke, Dissertation, Breslau, 1931.

Theoretische Betrachtungen über Existenzfähigkeit und Bildungsmöglichkeit von Stickstoffluoriden.

Bei der Elektrolyse von Ammoniumbifluorid war bisher nur das NF_3 gefunden und näher untersucht worden[1]). Zwar lagen bereits früher Anhaltspunkte in Form von Molekulargewichtsbestimmungen dafür vor, daß ein NHF_2 dem NF_3 beigemischt war; aber die Mengen der Verunreinigungen waren so gering, daß sie nicht analysiert werden konnten.

Es war von vornherein unwahrscheinlich, anzunehmen, daß bei der Elektrolyse des Ammoniumbifluorides primär ein so hoch fluoriertes Produkt entstehen würde, wie es das NF_3 darstellt. Wie durch die nachfolgend beschriebenen Versuche bestätigt wird, bildet sich das NF_3 sekundär aus der Zersetzung anderer Fluoride. Beim Stromdurchgang spielen sich also wahrscheinlich folgende Vorgänge ab:

Zunächst wird an der Anode Fluor entwickelt, das mit der Ammoniumbifluorid-Schmelze reagiert, etwa nach folgenden Gleichungen:

$$2F' + NH_4F.HF = NH_2F + 3HF, \text{ oder}$$
$$4F' + NH_4F.HF = NHF_2 + 4HF, \text{ oder}$$
$$NH_2F + NHF_2 = NF_3 + NH_3.$$

Die Schmelze wird also an der Anode saurer, eine Tatsache, die oft beobachtet werden konnte. Das Ammonium-Ion spielt die Rolle des Depolarisators. Ist die Schmelze an Ammonium-Ion verarmt, so treten ungewöhnlich hohe Polarisationsspannungen auf[2]). Die Vorgänge lassen sich daher so deuten:

Bei ammoniakreichen Schmelzen hat das anodisch entwickelte Fluor die Möglichkeit, mit einer großen Zahl von Ammonium-Ionen zusammenzutreffen, es werden sich also Produkte wie NHF_2 und NH_2F bilden können. Bei hohen Flußsäuregehalten dagegen wird die Schmelze infolge starker Gasbeladung von der Anode fortgedrängt, das Fluor kommt nur mit einem sehr geringen Bruchteil

[1]) H. Wallauer, Dissertation, Breslau, 1930.

[2]) Es wurden bei einer Schmelze, die etwa 22% NH_3 enthielt, Polarisationsspannungen von etwa 4 Volt gegenüber etwa 1 Volt bei Beginn der Elektrolyse beobachtet.

von Schmelze zur Reaktion. Es müssen also die höchstfluorierten Produkte, wie etwa NF_5, entstehen, bis schließlich das Fluor nicht mehr genügend Ammonium-Ionen zum Reagieren vorfindet und in unveränderter Form entweicht.

Die Rolle des Depolarisators können auch geringe Spuren von Wasser in der Schmelze übernehmen[1]). So kommt es, daß sehr trockene Schmelzen schon bei höheren Ammoniakgehalten freies Fluor entwickeln als weniger sorgfältig vorgetrocknete.

Stickstoffluoride müßten sich also auch in der Weise darstellen lassen, daß man Fluor durch geschmolzenes Ammoniumbifluorid leitet. Dies ist in der Tat der Fall. Es wird darauf noch später eingegangen werden.

Überlegungen über die Existenzfähigkeit von Stickstofffluoriden führten zu folgenden Resultaten:

Um atomtheoretische Betrachtungen über die Bildungsmöglichkeit von NH_2F oder NHF_2 anstellen zu können, fehlen noch die experimentellen Grundlagen.

Wohl aber kann rein äußerlich aus der Stellung des Fluors im periodischen System gefolgert werden, daß ein NH_2F und NHF_2 beständiger sein müßten als die entsprechenden Chlorverbindungen.

Fredenhagen schließt aus der geringen elektrolytischen Lösungszahl des Fluors gegen NH_3, daß ein Monofluorammin weit beständiger sein müßte als das Chlorammin[2]). Diese Vermutung wiederholt er in einer neueren Arbeit[3]), ohne einen experimentellen Anhalt für diese Behauptung zu haben, zu einer Zeit also, in der das NH_2F im hiesigen Institute längst bekannt war[4]).

Über die Bildung eines NF_5 sind bereits schon früher Vermutungen ausgesprochen worden[5]). In einer Verbindung vom Typus NF_5 ist der Stickstoff 5fach positiv. Goldschmidt gibt in Übereinstimmung mit Pauling den Ionenradius des 5fach positiven Stickstoffs mit 0,1 Å an. Der Ionenradius des Fluors beträgt nach V. M. Goldschmidt im festen Zustand 1,35 Å. Auf den Gaszustand extrapoliert ergibt sich dann ein Wert von 1,1 Å. (Diesen Wert erhält man dadurch, daß im Gaszustande durch Abstandsverminderung der Radius des Ions sich um 19% verkleinert.)[6]) Bei der Kleinheit des Stickstoffradius ist eine vollständige Berührung der Ionen untereinander kaum möglich. Eine Konfiguration mit der Koordinationszahl 2, die den zur Verfügung stehenden Raum noch

---

[1]) Enthält die Schmelze größere Mengen an Wasser, so werden überhaupt keine Fluoride erhalten, s. später.

[2]) Fredenhagen, Z. f. phys. Chem., 128 (1927), 250.

[3]) Fredenhagen, Z. f. phys. Chem., 152 (1931), 374.

[4]) D. R. P. 518 202 vom 2. Februar 1930.

[5]) s. a. O. Ruff, Zur Kenntnis des Stickstoff-3-Fluorides, Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 197 (1931), 274.

[6]) V. M. Goldschmidt, Transactions of the Faraday Soc., Bd. 25, (1929), 253.

am besten füllen würde, ist aber bei einem NF_5 kaum denkbar, zu erwarten sind vielmehr Konfigurationen mit den Koordinationszahlen 3 und 6[1]).

Aus diesen Überlegungen folgt aber, daß Verbindungen vom Typ NF_2 oder NF durchaus denkbar sind.

Schilderung der Versuchsbedingungen und Analysenmethoden.

Zunächst wurden die Stickstoffluoride durch Elektrolyse von geschmolzenem Ammoniumbifluorid dargestellt. Da sich Elektrolysiergefäße aus Kupfer nicht bewährt hatten[2]), wurde Magnesium als Werkstoff verwendet. Die Anordnung der Elektrolyseapparatur war ähnlich der früher beschriebenen[3]), [4]).

Das Magnesiumgefäß wurde als Kathode geschaltet; als Anode fand wieder ein Graphitstab Verwendung, der in ein Diaphragma aus Magnesium eingesetzt war (s. Abbildung I). Der obere Teil des die Anode enthaltenden Diaphragmas trug eine Wicklung von Heizdraht. Durch die Heizung wurde ein Ansatz von erstarrtem Elektrolyt verhindert, der vorher dauernd Verstopfungen verursacht hatte. Ferner befand sich im Boden des Diaphragmas ein Loch, das die Erneuerung der Schmelze im Anodenraum beschleunigte.

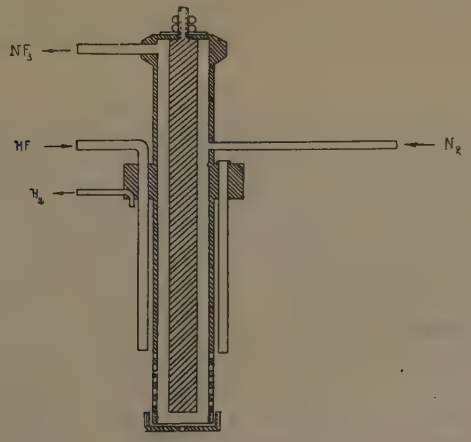

Abbildung 1.

---

[1]) Genauere Angaben folgen in einer Arbeit von O. Ruff und F. Ebert, die demnächst veröffentlicht wird.

[2]) s. a. H. Wallauer, Dissertation, Breslau, 1930.

[3]) O. Ruff, I. Fischer u. F. Luft, Z. f. anorg. u. algem. Chem., 172, (1928), 417.

[4]) O. Ruff u. L. Staub, Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 198 (1931), 3.6

Die gebildeten Gase wurden zur Entfernung des Fluorwasserstoffs erst durch eine auf —20° gekühlte Kupferfalle, hernach durch einen mit Kaliumfluorid beschickten Kupferturm geleitet und in einem U-Rohr aus Quarz bei etwa —30° von den letzten Resten HF befreit. Später wurde das Quarzrohr durch eine zweite Kupferfalle ersetzt, die mit dem Kupferturm durch einen Dreiwegehahn verbunden wurde. An diesem Hahn wurden während eines Versuches gelegentlich Gasproben entnommen und mit verschiedenen Lösungen zur Reaktion gebracht.

An das U-Rohr, bzw. die Kupferfalle, schlossen sich zwei Quarzfallen an, die, mit Hähnen und Schliffen versehen, direkt an die Fraktionierapparatur angesetzt werden konnten. In der ersten Falle wurden die schwerer flüchtigen Bestandteile bis —130° kondensiert, das zweite Gefäß wurde in flüssiger Luft gekühlt. Ein regelmäßiger Stickstoffstrom, der während der Elektrolyse durch die Apparatur geleitet wurde, verhinderte das Hinzutreten von Luft. Es braucht wohl nicht besonders darauf hingewiesen zu werden, daß auf das Trocknen sämtlicher Auffanggefäße größte Sorgfalt gelegt wurde.

Als Elektrolyt wurde zunächst technisches Ammoniumbifluorid verwendet, das durch längeres Erhitzen auf etwa 100° von seinem Wassergehalt befreit wurde. Nachdem man erfahren hatte, daß schon geringe Mengen von Feuchtigkeit in der Schmelze die Bildung von Stickstoffluoriden verhinderten, wurde auf die Trocknung noch größerer Wert gelegt. Eine Apparatur zum Trocknen des Salzes unter Durchleiten von trockener Luft ist bereits früher beschrieben worden[1]).

Das technische Ammoniumbifluorid enthielt geringe Mengen von Chlor, das zur Bildung gefärbter Elektrolysenprodukte Anlaß gab. Deshalb wurde die Schmelze in der Folge vom Chlor befreit. Silberfluorid[2]) wurde in das in einem Graphittiegel befindliche, geschmolzene Bifluorid eingerührt. Nach längerem Abstehen konnte die Schmelze vom gebildeten AgCl abgegossen und das überschüssige Silber bei niedriger Stromdichte aus der Schmelze herauselektrolysiert werden. (Kathode: Mg-Gefäß, Anode: Graphitstab.) Die fluorwasserstoffreicheren Mischungen wurden durch Zudestillieren von trockenem Fluorwasserstoff, die ammoniakreicheren durch Zugeben von trockenem Ammonfluorid zu den Bifluoridschmelzen bereitet. (Die Vorbehandlung der Schmelze wird jedesmal bei den einzelnen Versuchsreihen angegeben werden.)

Nachdem der Einfluß der Temperatur auf die Zersetzung der Stickstoffluoride erkannt worden war, wurde die Temperatur des Elektrolyten möglichst niedrig gehalten, einige Grade über der jeweiligen Schmelztemperatur des Ammonfluorid-Fluorwasserstoff-

---

[1]) H.Wallauer, Dissertation, Breslau. 1930, S. 4.
[2]) Darstellung von Silberfluorid, s.: O. Ruff, Chemie des Fluors, S. 37.

gemisches. Die Schmelztemperaturen[1]) liegen teilweise so niedrig, daß sie sich nur halten ließen, wenn das Elektrolysiergefäß ohne Umhüllung an freier Luft stand, und die Stromdichte entsprechend niedrig gehalten wurde. Eine Kühlung des Elektrolysiergefäßes durch Kältebäder bewährte sich nicht. Erstarrungen in der Schmelze gaben den Anlaß zu sehr heftigen Explosionen.

Explosionen traten auch dann auf, wenn die Schmelze durch erhöhten Mg-Gehalt zu zähflüssig geworden war. Derartige Schmelzen enthielten etwa 0,6—0,7% Mg neben einem Bodenkörper, in dem das Mg bis auf etwa 2,1% angereichert war. In dem Bodenkörper einer anderen dickflüssigen Schmelze, die etwa 0,45% Mg gelöst hatte, befanden sich sogar 4,5% Magnesium. Weniger saure Schmelzen waren länger haltbar und enthielten auch nach mehrtägiger Elektrolysendauer nur 0,2% Mg. Von dem festen Bodenkörper wurde gelegentlich abgegossen. Nach Angaben amerikanischer Autoren soll MgF_2 in reiner Flußsäure unlöslich sein[2]). (Die Mg-Bestimmung wurde in der Weise durchgeführt, daß eine gewogene Schmelzprobe in einem Pt-Tiegel mit konzentrierter H_2SO_4 mehrfach abgeraucht und das zurückbleibende $MgSO_4$ gewogen wurde.)

Analysenmethoden.

Bei der Durchführung der Analysen wurden folgende Methoden zur quantitativen Bestimmung des Fluors angewandt:

1. Fällung des Fluors als Bleichlorofluorid[3]) (nur in Lösungen, die nicht viel Fremd-Ionen enthielten, also in NaOH oder wässrigem Ammoniak),
2. die Differenzmethode (Wägung als $CaSO_4$).

Die letztere Methode fand vor allen Dingen dann Anwendung, wenn in der Fluor enthaltenden Lösung HI, Jod oder Thiosulfat enthalten waren. Um zu ermitteln, wie weit Jod- und Thiosulfatgehalte die Fällung von Fluor als CaF_2 beeinträchtigen, wurden Kontrollanalysen ausgeführt. Es wurde gefunden, daß die Fluorwerte etwa 3% zu niedrig lagen, wenn diese Fremd-Ionen vorhanden waren (bei Ausgangsmengen von etwa 50 mg Fluor). Die in dieser Arbeit angegebenen Fluorzahlen wurden nach diesen Ergebnissen korrigiert.

Beispiel I: 25 ccm einer Ammonfluoridlösung mit bekanntem Fluorgehalt wurden mit 20 ccm einer 10prozentigen Jodkalilösung versetzt. Durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd wurden 4,07 ccm n/10 Jod freigemacht, die mit n/10 Thiosulfatlösung

[1]) Schmelztemperaturen entsprechend dem nachstehenden Diagramm s. S. 15.
[2]) P. A. Bond u. V. M. Stone, ZBl. 1931, I, 2326.
[3]) G. Peisker, Dissertation, Breslau, 1931.

zurücktitriert wurden. In der Jodid- und Tetrathionat enthaltenden Lösung wurden 49,7 statt 51,3 mg Fluor gefunden.

Beispiel II: 25 ccm der gleichen Ammonfluoridlösung wurden mit 20 ccm einer n/10 Thiosulfatlösung und 50 ccm einer 10prozentigen KJ-Lösung versetzt. Auch hier lag der für Fluor gefundene Wert etwa 3% niedriger als der angewandten Menge entsprochen hätte (49,8 mg statt 51,3 mg).

Die Bestimmung des Fluors in Fehlingscher Lösung[1]) wurde in folgender Weise durchgeführt:

Die Lösung wurde in einer Quarzschale völlig eingedampft, der Rückstand wurde unter Zugabe von ein wenig Natriumperoxyd leicht geglüht. Hernach wurde mit heißem, NaCl-haltigem Wasser aufgenommen und vom CuO und nicht oxydierten Kohlenstoff abfiltriert. Zeigte sich das Filtrat noch leicht gelblich gefärbt, so wurde Wasserstoffperoxyd bis zur völligen Oxydation zugesetzt.

Nach Abscheidung der Kieselsäure wurde das Fluor in der Lösung entweder durch Fällung als CaF_2 oder durch die kolorimetrische Methode nach Steiger bestimmt[2]). Im letzteren Falle wurde besonders darauf geachtet, daß alle Reagentien, die die zu bestimmende Lösung enthielt, in gleicher Menge auch der Vergleichslösung zugesetzt wurden.

Das Teildiagramm des Systems NH_3/HF.

Es war zu vermuten, daß das System NH_3/HF, ähnlich dem KF/HF-System[3]), verschiedene Verbindungen und dementsprechend auch Eutektika besitzt, welche für die Bildung der verschiedenen Stickstoff-Fluor-Verbindungen wesentlich sind. Daher wurden die Grenzlinien des Systems in dem für die Arbeit wesentlichen Bereiche ermittelt.

Zur Bereitung der Schmelzen wurde eine gewogene Menge von sorgfältig getrocknetem $NH_3.2HF$ (NH_3-Gehalt 29,8%) in ein Cu-Gefäß mit eingeschliffenem und sorgfältig gefettetem Konus gefüllt. (Cu-Gefäß s. Abbildung 2.) Anfangs ließ man die wasserfreie Flußsäure durch das Einleitungsrohr A zu dem Salz hinzutreten, später wurde die HF durch einen Cu-Trichter direkt auf das Bifluorid aufgegossen. (Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure wurde in der üblichen Weise aus trockenem Kaliumbifluorid abdestilliert und in verschlossenen Cu-Fallen aufbewahrt.) Durch Wägung des Cu-Gefäßes vor und nach der Zugabe von HF war die Zusammensetzung der Schmelze bekannt. Bei Salzgemischen, deren Schmelzpunkt oberhalb 45° lag, arbeitete man zweckmäßig in einem

---

[1]) Bestimmungsmethode des NH_2F, s. später.

[2]) Die kolorimetrische Fluorbestimmung nach Steiger wurde von Fresenius verbessert.
Fresenius, Z. f. anal. Chem., 73 (1928), 65.

[3]) H. v. Wartenberg u. G. Klinkott, Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 193 (1930), 411.

Cu-Apparat mit aufschraubbarem Deckel, der durch einen Bleiring gedichtet wurde. Dieser Bleiring wurde von ammoniakärmeren Gemischen unter Bildung von weißem PbF_2 angegriffen, sodaß auf die Untersuchung von Schmelzen mit etwa 24 und 25% NH_3 verzichtet werden mußte.

Die Temperatur wurde durch ein dreifaches Thermoelement (Kupfer-Konstantan) gemessen. Die zweite Lötstelle des Thermoelementes befand sich bei Temperaturen bis etwa $+40^0$ in einem Eis-Wassergemisch; bei der Verfolgung niedrigerer Schmelztemperaturen (Zimmertemperatur und darunter) wurde die zweite Lötstelle in siedendes Wasser gehalten. Das Thermoelement wurde im Apparat selbst durch Vergleich mit einem von der Reichsanstalt auf $^1/_{10}{}^0$ geteilten Thermometer geeicht. Ferner wurden die Siedepunkte des Wassers und des Chlorbenzols (132^0) zum Vergleich herangezogen. Temperaturdifferenzen von $0{,}1^0$ konnten am Millivoltmeter noch deutlich abgelesen werden.

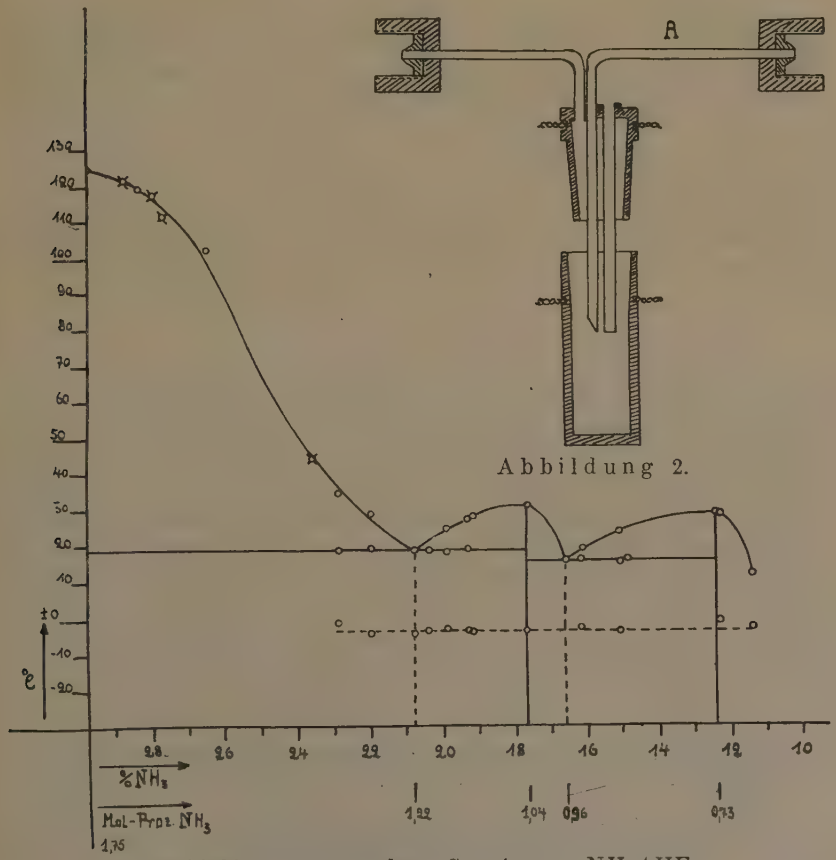

Abbildung 2.

Teildiagramm des Systems NH_3/HF.

Bei ammoniakreicheren Gemischen bis etwa 23,5% NH_3 wurden in der üblichen Weise Abkühlungskurven aufgenommen. Zur Bestimmung niedrigerer Schmelztemperaturen (Proben mit 23—11% NH_3) wurde der Cu-Apparat in einen mit Paraffinöl gefüllten Eisenzylinder gesetzt, der zunächst durch eine Kältemischung auf etwa —20° abgekühlt und hernach durch verschiedene Temperaturbäder bis zu der erforderlichen Temperatur erwärmt wurde.

Die starke Wärmeableitung des Cu-Apparates hatte zur Folge, daß die bei den Umwandlungspunkten auftretenden Effekte sich nicht durch einen Haltepunkt, sondern zumeist nur durch einen Knickpunkt in den Temperatur-Zeitkurven verrieten. Um diese Punkte reproduzieren zu können, mußte die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung bei allen Versuchen annähernd die gleiche sein. Bei einiger Übung ließ sich das erreichen.

In dem vorstehenden Kurvenbild sind die Ergebnisse der Untersuchungen über das Schmelzdiagramm $NH_3.2HF/HF$ zusammengefaßt[1]).

Wie erwartet, treten in dem Schmelzdiagramm $NH_3.2HF/HF$ Eutektika und Distektika auf. Die Bildung von Verbindungen wurde bei Zusammensetzungen der Schmelze wie $NH_3.4HF$ (17,7% NH_3) und $NH_3.6HF$ (12,4% NH_3) beobachtet. Eutektika lagen bei 16,6 und 20,8% NH_3.

Der Schmelzpunkt des reinen $NH_3.2HF$ mit 29,8% NH_3 ergab sich zu $124{,}6 \mp 0{,}2^0$ C.

Der Effekt, der durch die etwa bei —3° gezeichnete Gerade angedeutet wird, trat nur äußerst schwach in Erscheinung und kann wohl nur auf eine Verunreinigung des $NH_3.2HF$ zurückgeführt werden.

Untersuchungen über die Bildung von NF_3.

Die Elektrolyse wurde zuerst in der Weise durchgeführt, daß ausgehend von einem $NH_4F.HF$ mit 29,8% NH_3 bei gleichbleibender Stromdichte und gleichbleibender Temperatur elektrolysiert wurde. Hierbei verringerte sich die Ammoniak-Konzentration der Schmelze. Die Abnahme betrug bei 800 g Schmelze in 100 Ampèrestunden etwa 1% NH_3, d. i. etwa $^1/_8$ Mol NH_3 in 26,8 Ampèrestunden. Diese Zahl gilt nur für ammoniakreiche Mischungen (für Ammoniakgehalte von etwa 26% bis 30%). An fluorwasserstoffreichen Schmelzen konnte diese Zahl nicht nachgeprüft werden, da während der Elektrolyse ständig HF verdampfte. Dadurch wurde eine Anreicherung der Schmelze an Ammoniak vorgetäuscht.

Es ergab sich also als erste Aufgabe, die Ammoniak-Konzentration der Schmelze zu ermitteln, die zuerst NF_3 in nachweisbarer

[1]) Die mit einem Kreuz versehenen Punkte wurden von D. Groß gemessen. — Diplom-Arbeit, Breslau, 1931 (nicht veröffentlicht).

Menge lieferte. Es war bereits bekannt, daß die Bildung des NF_3 sprunghaft einsetzte und dann während des Fortganges der ganzen Elektrolyse bestehen blieb. Eine Analyse der Schmelze in diesem Punkte der Elektrolyse lag nicht vor, es war nur angegeben worden, daß bei einer Zusammensetzung von etwa 28,5% NH_3 eine gute Ausbeute an NF_3 erzielt wurde[1]). Ferner hatte sich ergeben, daß sorgfältig vorgetrocknete Schmelzen bereits nach kürzerer Elektrolysendauer NF_3 entwickelten als Schmelzen mit großen Feuchtigkeitsgehalten[2]).

Der Wassergehalt der Ammoniumbifluoridschmelzen bewirkt, daß bei gleichen Ampèrezahlen die Klemmenspannung niedrige (ca. 5 Volt gegenüber etwa 12 Volt bei 12 Amp.) und zeitweilig stark wechselnde Werte zeigt. Ist die Hauptmenge des Wassers entfernt, so steigt die Spannung langsam und stetig an, um erst bei einem sehr hohen Trocknungsgrad der Schmelze hohe (20—40 Volt), stark schwankende Werte zu erreichen.

Um die Bildungsbedingungen des NF_3 zu untersuchen, wurden mehr oder weniger sorgfältig vorgetrocknete Schmelzen solange bei etwa 126° mit 12 Amp. elektrolysiert, bis in der mit flüssiger Luft gekühlten Gasfalle die Bildung von etwa 1 ccm Flüssigkeit beobachtet werden konnte. (Die Gasfalle war vor dem Versuche durch Auswiegen mit Wasser nach ccm geeicht worden.) Die Elektrolyse wurde dann unterbrochen. Es wurden mehrere Schmelzproben entnommen, in denen der NH_3-Gehalt in üblicher Weise durch Abdestillieren des NH_3 und Auffangen in titrierter H_2SO_4 bestimmt wurde.

Der Beginn der merkbaren Flüssigkeitsbildung wurde bei:

28,9% NH_3 und
29,0 % NH_3 in der Schmelze ermittelt.

Im ersten Falle war eine Elektrolysendauer von ca. 83 Ampèrestunden erforderlich, um die NH_3-Konzentration der Schmelze von 29,8% auf 28,9% herabzusetzen; hierbei stieg die Klemmenspannung langsam von 10 Volt Anfangsspannung auf 12 Volt an; im zweiten Falle setzte die Bildung von NF_3 bereits nach etwa 65 Ampèrestunden ein. Diese Schmelze war zur Entfernung des Wassers längere Zeit bei niedriger Stromdichte elektrolysiert worden; vor Beginn des eigentlichen Versuches war dann der NH_3-Gehalt der Schmelze durch Zugabe von reinem, 4 Wochen im Exsiccator über P_2O_5 getrocknetem Ammonfluorid auf den erforderlichen Betrag von 29,8% NH_3 gebracht worden[3]). Entsprechend

---

[1]) H. Wallauer, Dissertation, Breslau, 1930, S. 7.

[2]) Wie stark ein Wassergehalt der Schmelze den Gang der Elektrolyse beeinflußt, hat Fredenhagen an Hand der Elektrolyse von Kaliumbifluorid eingehend untersucht.
Fredenhagen u. Krefft, Z. f. Elektrochem., 35 (1929), 670.

[3]) Der Schmelzpunkt des technischen Ammoniumbifluorides mit 29,8% NH_3 liegt bei 124,6; s. S. 16.

dem höheren Trocknungsgrad der Schmelze hielt sich die Klemmenspannung bei gleicher Stromdichte von Anfang an annähernd auf 12 Volt.

Ähnliche Ergebnisse lieferten die chlorfreien Schmelzen, die durch sorgfältige Vorbehandlung den höchsten Trocknungsgrad erreichten. Nach etwa 62 Ampèrestunden waren bereits 1½ ccm NF_3 gebildet.

Bei etwa 28,9% NH_3 erreicht die Stromausbeute an NF_3 etwa 19% der Theorie, wenn der Ausbeuteberechnung die summarische Gleichung:

$$NH_3+3F_2 = NF_3+3HF$$

zugrunde gelegt wird. Das bei dieser Konzentration erzeugte NF_3 ist besonders rein, in flüssiger Luft fast klar. Diese letztere Tatsache, zusammen mit der Beobachtung, daß die Bildung des NF_3 von einer lebhaften Stickstoffentwicklung begleitet ist, führten zu dem Schluß, daß das NF_3 sekundärer Herkunft ist, bzw. sich aus der Zersetzung anderer Fluoride (etwa des NH_2F mit dem NHF_2) erst bildet.

Bei der Fortführung der Elektrolyse stiegen die Ausbeuten an NF_3. Bei etwa 28,6% NH_3 in der Schmelze wurden bereits etwa 28,4% der Theorie an NF_3 gebildet, bei der chlorfreien Schmelze erhöhte sich dieser Betrag bei gleicher Ammoniak-Konzentration auf etwa 29,1%.

Versuche mit ammoniakreichen Schmelzen (ca. 31—29% NH_3).

Neben dem NF_3 wurden auch andere, in flüssiger Luft feste, weiße Körper beobachtet, die sich nur schwer durch fraktionierte Destillation vom NF_3 trennen ließen. Bisher war in dieser Verunreinigung des NF_3 nur das N_2O einwandfrei ermittelt worden[1]).

Die Überlegung, daß sich das NF_3 aus der Umsetzung etwa des NHF_2 mit dem NH_2F gebildet haben könnte, führte zu folgendem Schluß: Es mußte möglich sein, die eine oder andere Komponente zu erfassen, solange jede für sich gebildet wurde, da sie sich bei gleichzeitiger Anwesenheit miteinander umsetzten. Wollte man also die schwierige Trennung des NF_3 von den übrigen Gasen vermeiden, so brauchte man nur Schmelzen herzustellen, deren Ammoniakgehalt über 29% lag. Man erwartete ferner, daß ammoniakreiche Schmelzen die niedriger fluorierten Produkte, besonders das NH_2F, liefern würden.

Bei diesen Versuchen wurde ein Platinzylinder als Anode geschaltet, um die Bildung von Kohlenstoffluoriden zu vermeiden, deren Auftreten man, analog den Erscheinungen bei der Elektrolyse

[1]) O. Ruff, I. Fischer u. F. Luft, Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 172 (1928), 417.

des Kaliumbifluorides, erwarten mußte[1]). Da die Platinelektrode nach einer Elektrolysendauer von etwa 140 Ampèrestunden zerstört war — Platin hatte sich am Boden des Mg-Gefäßes als feiner Schlamm niedergeschlagen —, fand bei den weiteren Versuchen wieder eine Graphitanode Verwendung.

Durch Zugabe von trockenem Ammonfluorid wurde der NH_3-Gehalt einer Bifluoridschmelze auf 31% gebracht. Bei einer Elektrolysendauer von etwa 118 Ampèrestunden wurde im wesentlichen nur Stickstoff gebildet; in der mit flüssiger Luft gekühlten Gasfalle wurde nur wenig eines weißen, festen Körpers kondensiert (etwa 400 ccm in Gasform).

Die Gasfalle wurde an eine Fraktionierapparatur angesetzt wie sie von Ruff und seinen Mitarbeitern bereits mehrfach beschrieben worden ist. Zunächst wurden die Drucke der Substanzen direkt an einem Quecksilber-Manometer abgelesen. Als es sich zeigte, daß einige der Substanzen das Quecksilber angriffen, wurde ein Quarzspiralmanometer dazwischen geschaltet.

Die nach Abpumpen des N_2 und O_2 mittels einer Wasserstrahlpumpe zuerst übergehenden Anteile der Elektrolysengase besaßen Gasdichten von 44,6 und 43,3. Sie stellten also N_2O dar und wurden daher nicht näher untersucht. Das in der Gasfalle zurückgebliebene Kondensat war leicht violett gefärbt, entfärbte sich aber bei der Berührung mit dem Hg des Manometers, gleichzeitig stieg der Dampfdruck der Substanz und sank die Dichte auf etwa 30. Dieser letztere Wert ist sehr ungenau, da zu dieser Dichtebestimmung nur noch sehr wenig Gas zur Verfügung stand. Man kann also in Übereinstimmung mit den Versuchen von Ruff, Fischer und Luft[2]) sagen, daß es sich bei dem violetten Körper um Ozon handelte, das aus dem Wassergehalt der Schmelze gebildet wurde.

Die Elektrolyse wurde nun bis zu einer NH_3-Konzentration von etwa 29% fortgesetzt. Auch hier wurde in flüssiger Luft nur wenig Substanz erhalten. Die Molekulargewichtsbestimmung des Kondensates ergab 42,8. Also auch hier handelte es sich fast ausschließlich um N_2O. Der Stickstoff, der während der Elektrolyse gebildet worden war, wurde in einem Gasometer gesammelt. Um festzustellen, ob in dem Stickstoff ein Fremdgas, etwa ein sehr tief siedendes Fluorid, enthalten war, wurden mehrere Gasproben entnommen und in einer Platinkapillare mit Wasserstoff verbrannt[3]). Hierbei trat eine geringe Kontraktion ein, die aber auch auf einen

---

[1]) Ein Auftreten von Kohlenstoffluoriden in merklichen Mengen wurde während der ganzen Dauer der Elektrolyse in keinem Falle beobachtet.

[2]) O. Ruff, F. Luft u. I. Fischer, Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 172, (1928), 417.

[3]) Die Versuchsanordnung war hier die gleiche, die Wallauer bei der Durchführung seiner Gasanalysen verwendet hatte.

Sauerstoffgehalt des Stickstoffs zurückgeführt werden kann. In der Natronlauge des Waschfläschchens ließ sich nach der Verbrennung Fluor in Spuren nachweisen. Deshalb wurde bei den folgenden Versuchen hinter die mit flüssiger Luft gekühlte Gasfalle eine zweite geschaltet, die mit aktiver Kohle gefüllt war und ebenfalls auf der Temperatur der flüssigen Luft gehalten wurde. Hierdurch sollte vermieden werden, daß ein etwa bei der Elektrolyse gebildetes, tiefsiedendes Fluorid der Beobachtung entging. Unter diesen Vorsichtsmaßregeln wurde bis etwa 28,2% NH_3 in der Schmelze elektrolysiert.

An der Fraktionierapparatur wurde das in der Kohle gesammelte Gas durch Erwärmen auf —178° nacheinander in drei bereitgehaltene Dichtekolben übergetrieben. Die Einstellung einer bestimmten Temperatur wurde hier noch durch einen in flüssiger Luft befindlichen Cu-Block erreicht, erst später fand die zuerst von Ruff und Menzel[1]) beschriebene Destillierkolonne Anwendung.

In dem ersten Dichtekolben sammelte sich reiner Stickstoff (D=27,8). Der zweite Dichtekolben enthielt ein Gas von der Dichte D=30,4. Dieses Gas ergab mit konzentrierter NaOH eine geringe Kontraktion, der Fluornachweis in der Natronlauge war zu schwach, um eindeutig zu sein. Um die Frage zu klären, ob hier tatsächlich ein Fluorid vorgelegen hatte, wurde der dritte Dichtekolben (D=33,7) einer Totalanalyse über schmelzendem Natrium unterzogen[2]). Hierbei ergab sich gegenüber dem Ausgangsgase eine Kontraktion von roh 35,5%, für die nur 13,5 mg Fluor im Natrium gefunden wurden. Berücksichtigt man den Partialdruck des NF_3 bei der Abfülltemperatur des Dichtekolbens, so müssen etwa 2,9 mg Fluor für NF_3 in Rechnung gesetzt werden. Es bleiben 10,1 mg Fluor, die zu 37,3 ccm absorbiertem Gas in Beziehung gebracht werden müssen. Aus dem geringen Fluorwert ist wohl ohne weiteres ersichtlich, daß es sich bei dem Gase von der Dichte 33,7 unmöglich um ein Fluorid handeln kann. Daß etwas mehr Fluor gefunden wurde, als dem NF_3 entspricht, kann auf ungenügende Gleichgewichtseinstellung zurückgeführt werden.

Wie sich aus späteren Versuchen mit sorgfältig getrockneten, chlorfreien Schmelzen ergab, treten tiefer als das NF_3 siedende Produkte bei Beginn der Elektrolyse nicht auf. Auch bei diesen Schmelzen wurde zwischen 29,9 und 28,9% NH_3 sehr wenig N_2O neben einem lebhaften Stickstoffstrom erhalten. Dem N_2O war noch weniger von einem Stickstoffluoride beigemischt, das mit Natronlauge unter Gasentwicklung reagierte. Zwar ließen sich in der Natronlauge Fluor und Ammoniak qualitativ nachweisen, doch waren die Niederschläge zu gering, um zu einer klaren Definition der Reaktion führen zu können.

---

[1]) O. Ruff und W. Menzel, Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 190 (1930), 259.
[2]) Versuchsanordnung: s. E. Hanke, Dissertation, Breslau, 1931, S. 7.

Versuche mit Schmelzen mittlerer Konzentrationen (ca. 29—27% NH_3).

Es wurde nun versucht, durch längere Elektrolysendauer dieses Produkt anzureichern. Dabei traten mannigfache Schwierigkeiten auf. Einmal stieg bei Fortführung der Elektrolyse über 29% NH_3 auch die Ausbeute an NF_3, dann aber konnte die Elektrolyse nur bis etwa 28,5% Ammoniak gefahrlos durchgeführt werden. Von etwa 28,5% NH_3 an traten im Inneren der Anode heftige Explosionen auf, durch die Schmelze aus dem Elektrolysiergefäße herausgeschleudert wurde. Dadurch wurden wiederholt schwere Verbrennungen der getroffenen Hautstellen verursacht. Es sei an dieser Stelle erlaubt, darauf hinzuweisen, daß Verätzungen durch Fluoridschmelzen, deren Heilung sich sonst wochenlang hinzieht, durch Behandlung mit einer $CaCl_2$-Salbe günstig beeinflußt wurden.

Da alle Fehlerquellen, durch die eine Explosion herbeigeführt werden konnte, ausgeschaltet wurden, suchte man die Ursachen der Explosionen anfangs in der Bildung von NCl_3, nachdem ein geringer Chlorgehalt des Bifluorides festgestellt worden war. Deshalb befreite man in der Folge die Schmelzen vom Chlor in der bereits angegebenen Weise. Nach Verwendung chlorfreier Schmelzen blieb die Bildung von in kondensierter Form blau und violett gefärbter Körper aus[1]). Aber auch in den entchlorten Schmelzen traten bei Annäherung an 28,5% lebhafte Explosionen auf. Diese versuchte man dadurch zu vermeiden, daß man in den Anodenraum Stickstoff einleitete, der die Elektrolysengase verdünnen und schnell aus dem Reaktionsraum fortführen sollte. Durch diese Vorsichtsmaßregel gelang es, die Elektrolyse bis etwa 27% Ammoniak fortzuführen.

Das Elektrolysengas, das zur Zeit besonders lebhafter Explosionen entnommen wurde, verknallte in der Bürette schon bei gelindem Erwärmen unter Bildung brauner Stickoxyde; beim Mischen des Gases mit Wasserstoff trat ebenfalls unter Funkenbildung Zersetzung ein. Wurde das Gas angezündet, so brannte es mit hellgrüner Flamme. Das Elektrolysengas war also äußerst temperaturempfindlich, es erlitt im Anodenraum bei den hohen Temperaturen, die bei der Elektrolyse ammoniakreicher Gemische erforderlich waren, thermische Zersetzung. Da die Elektrolyse bis zu Ammoniakkonzentrationen von etwa 28,5% ruhig verlief, mußte von dieser Zusammensetzung der Schmelze an ein besonders reaktionsfähiges Fluorid auftreten. Tatsächlich wurden gelegentlich bei diesen Konzentrationen in der auf —130° gekühlten Gasfalle tannennadelförmige Kristalle beobachtet, die dem Amminfluorid (NH_2F) zu-

[1]) Wurde dennoch eine tief dunkelblaue Substanz erhalten, so waren die Auffanggefäße nicht sorgfältig genug getrocknet oder die Schmelze nicht genügend gegen den Zutritt von Feuchtigkeit geschützt worden. (N_2O_3).

zuschreiben sind. Ein eindeutiger Nachweis des NH_2F durch Reduktion Fehlingscher Lösung, einer Reaktion, die nur diese Verbindung kennzeichnet, gelang erst bei der Elektrolyse von Schmelzen mit 26,9% NH_3.

Von chemisch reaktionsfähigen Stickstoffluoriden konnten also bis zu etwa 27% NH_3 in der Schmelze nur die Bruchteile gewonnen werden, die der thermischen Zersetzung entgangen waren. Die Trennung dieser kleinen Mengen von dem in wesentlich größeren Konzentrationen auftretenden N_2O, SiF_4 und NF_3 bereitete äußerst große Schwierigkeiten und konnte in vielen Fällen nicht erreicht werden.

Anfangs war die Fraktionierung der Elektrolysenprodukte noch äußerst unvollkommen, da zur Temperatureinstellung ein Kupferblock verwendet wurde, der durch Kältebäder die gewünschte Temperatur erhielt. Die von oben zuströmende Wärme bewirkte in den meisten Fällen, daß schwerer als das NF_3 siedende Produkte, die sich naturgemäß beim Eindestillieren an der oberen Wandung des Gefäßes abgesetzt hatten, zugleich mit dem NF_3 übergingen. Auch nach der Verwendung einer Destillierkolonne, bei der die Erwärmung durch einen Heizdraht am Boden der Kolonne statthat, gelang es nur selten, die kleinen Mengen festen, kristallinen Kondensates aus dem NF_3 zu erhalten.

Die Fremdsubstanz unterscheidet sich vom N_2O durch kristallinen Aufbau und einen stechenden, blausäureähnlichen Geruch; daher wurde bisweilen versucht, durch vorsichtiges Erwärmen mit der Hand nur den an der Quarzwandung sitzenden Körper in den Dichtekolben überzutreiben. Hierbei wurden gelegentlich recht gute Resultate erzielt, es wurden z. B. Gasdichten wie 52,8, 52,7 und 53,3 erhalten ($NHF_2 = 53$).

Der Kolben, der das Gas von der Dichte 52,8 enthielt, explodierte beim Zulassen von Wasserstoff, ein zweiter Kolben wurde bei der Zugabe von ammoniakalischer Silbernitratlösung zerstört. Es wurde stets beobachtet, daß die Anteile, die direkt nach dem NF_3 übergehen, die größte Annäherung an das dem NHF_2 entsprechende Molekulargewicht zeigen. Die Werte für die Gasdichten der nachfolgenden Fraktionen lagen stets niedriger infolge des wachsenden Gehaltes an N_2O. Der Siedepunkt des NHF_2 liegt also zwischen dem des NF_3 (—120°) und dem des N_2O (—89,6°) schätzungsweise bei etwa —100°.

Es handelte sich bei den entnommenen Gasproben stets um Gasgemische, wie auch aus gelegentlich aufgenommenen Dampfdruckkurven hervorging. Es mußte zunächst festgestellt werden, ob überhaupt Stickstoffluoride vorlagen. Zu diesem Zweck wurde z. B. durch ein Gasgemisch von der Dichte 47,1 ein elektrischer Funke durchgeschickt. Nach kurzer Zeit trat eine Reaktion ein, es bildeten sich braune Stickoxyde neben weißen Flußsäurenebeln,

die das Glas des Dichtekolbens stark anätzten. Ein Gas von der Dichte 55 wurde mit schmelzendem Natrium umgesetzt. Es trat eine starke Kontraktion ein, in dem Natrium ließ sich Fluor nachweisen. Daher wurde diese Methode zur quantitativen Bestimmung eines N_2O enthaltenden Gasgemisches verwendet. Bei der Umsetzung dieses Gases mit geschmolzenem, metallischem Natrium wurde eine Kontraktion von 24,9 ccm gemessen. Die Fluorbestimmung im Natrium ergab 45,1 mg. Die beiden Zahlen lassen sich nur dann in Einklang miteinander bringen, wenn angenommen wird, daß die Umsetzung des NHF_2 nach folgender Gleichung statthatte:

$$NHF_2 + 2Na = NaNF_2 + NaH.$$

Die Differenz von der aus dem Fluorwert errechneten und der gemessenen Kontraktion findet ihre Erklärung in der Gegenwart von 3,5 ccm Wasserstoff in den Reaktionsgasen[1]).

Ein Gas von der Dichte 52,8 wurde über schmelzendes, zuvor sorgfältig entgastes Ca geleitet. Anfangs trat unter Feuererscheinung eine lebhafte Reaktion ein, die jedoch nach kurzer Zeit zum Stillstand kam. Auch bei stärkerem Erhitzen fand kein weiterer Umsatz statt. Das Ca hatte sich oberflächlich mit einer weißen Schicht bedeckt, die sich auch beim Kochen nicht in verdünnter Essigsäure löste, also CaF_2 darstellte.

Es wurde wiederholt versucht, ähnliche Gasfraktionen, deren Dichten annähernd 53 betrugen, mit verdünnter Jodwasserstoffsäure zu reduzieren. Unter Gasentwicklung wurden stets nur kleine Mengen von Jod freigemacht. In sämtlichen Fällen löste sich das Restgas bei längerem Stehen fast quantitativ im Wasser. Es ist also anzunehmen, daß das Gas von der Dichte 53 sich gegen Wasser ziemlich indifferent verhält.

In der Jodwasserstoffsäure wurden stets nur geringe Mengen von Ammoniak gefunden. Da gleichzeitig mit der Jodausscheidung eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte, war anzunehmen, daß die Reaktion nicht, wie anfangs vermutet, nach der Gleichung:

Gleichung I: $NHF_2 + 4HI = NH_4F + HF + 4I$,

sondern nach

Gleichung II: $2NHF_2 + 2HI = N_2 + 4HF + 2I$

verlaufen war.

Mit dieser Annahme stimmte folgendes Ergebnis gut überein: Bei der Behandlung eines kleine Mengen NHF_2 enthaltenden Gases mit HJ wurden 9,48 ccm n/10 Jodlösung freigemacht. 9,48 ccm n/10 Jodlösung entsprechen nach Gleichung II

$$\frac{9{,}48 \cdot 22{,}4}{10} = 21{,}2 \text{ ccm } NHF_2.$$

---

[1]) Der Wasserstoff wurde nach Fr. Hein und W. Daniel in einer Silberpermanganatlösung absorbiert.
Fr. Hein und W. Daniel, Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 181 (1929), 78.

In der HJ wurden 1,24 mg NH_3 gefunden. Unter der Annahme, daß dieses NH_3 aus einer nach Gleichung I verlaufenden Nebenreaktion entstanden sei, würden 1,24 mg NH_3 etwa 1,6 ccm NHF_2 entsprechen. 21,2+1,6 ccm NHF_2 ergeben 38,7 mg Fluor, in der HJ wurden durch Analyse 39,4 mg Fluor gefunden. Durch diese Zahlen kann das NHF_2 als sichergestellt erachtet werden.

Die Umsetzung NHF_2 enthaltender Gase mit Natronlauge verlief ebenfalls unter Gasentwicklung. Das durch die Reaktion gebildete Gas besaß eine Dichte von rund 44 und ergab, mit Wasserstoff verbrannt, eine Kontraktion von annähernd 50% (N_2O). Interessant ist, festzustellen, daß in diesem Gas stets noch Reste fluorhaltiger Gase enthalten waren. Die Reaktion mit Natronlauge verläuft sehr langsam, sie wird durch Erwärmen beschleunigt. Zu quantitativen Versuchen wurde diese Methode nicht verwendet, da die starke Natronlauge das Hahnenfett des Dichtekolbens stark angriff, dadurch wurde eine genaue Ermittlung des Restgases unmöglich.

Um die schwierige Trennung des NHF_2 von NF_3 zu vermeiden, wurde bei neueren Versuchen mit chlorfreier Schmelze das Elektrolysengas fraktioniert aufgefangen, und zwar wurde die erste Falle auf —130° gekühlt, die zweite wurde auf der Temperatur der flüssigen Luft gehalten. Auch hier bestand das bei —130° kondensierte Produkt im wesentlichen aus N_2O. Die Kontraktion, die bei der Umsetzung dieser Gase mit NaOH eintrat, war so gering, daß auf eine nähere Untersuchung dieser Substanzen verzichtet wurde. Die Versuche mit Schmelzen bis etwa 27% Ammoniak wurden nur dahin vervollständigt, daß während der Elektrolyse, etwa jede halbe Stunde, Gas entnommen und mit den verschiedensten Reagentien versetzt wurde, um eine geeignete Bestimmungsmethode für das NHF_2 zu finden. Es wurden zahlreiche Reduktions- und Oxydationsmittel, wie Kaliumferri und -ferrocyanid, Fehlingsche Lösung, etc., ohne Erfolg angewendet. Nur in starker Natronlauge, besonders in Wasserstoffperoxyd enthaltender, war Fluor gut nachzuweisen. Von etwa 26,9% NH_3 in der Schmelze an wurde Fehlingsche Lösung reduziert, aber auch nur dann, wenn das Elektrolysengas vor der Reaktion nicht mit Luft in Berührung gekommen war. Diese Reaktion ist, wie bereits erwähnt wurde, dem Amminfluorid (NH_2F) zuzuschreiben.

Elektrolyse bei hohen Flußsäure-Gehalten (bis etwa 16% NH_3).

Wie bereits ausgeführt wurde, erleiden die Stickstoffluoride bei hohen Elektrolysetemperaturen thermische Zersetzung. Gelang es nun, die Elektrolysiertemperatur um einen genügenden Betrag herabzusetzen, so mußten auch die Fluoride in größeren Konzentrationen erhalten werden können.

Deshalb wurde versuchsweise wasserfreie Fluorwasserstoffsäure[1]) in die Schmelze eindestilliert. Es wurde festgestellt, daß 100° die Temperatur darstellte, bei der gerade noch häufige Explosionen auftraten. Diese Schmelztemperatur entspricht etwa einem Bifluorid mit 26,2% NH_3. Da bei NH_3-Konzentrationen bis etwa 24,5% Kristallausscheidungen innerhalb der Schmelze häufig die Elektrolyse störten, wurden vorteilhaft Schmelzen nahe der eutektischen Zusammensetzung (22,8% NH_3) verwendet.

Die bei etwa 25% NH_3 erhaltenen Kondensate reichen größenordnungsmäßig an die Menge des NF_3 heran[2]), werden danach aber wieder kleiner.

Bei der Elektrolyse von Schmelzen mit 17—24% NH_3 wurden folgende Gasfraktionen erhalten:

A. in der mit flüssiger Luft gekühlten Gasfalle:

1. Stickstoff und Fluor (Sdpt. —195,7 u. —187°), bei der Temperatur der flüssigen Luft
2. Vorlauf des NF_3 (bei etwa —125°), flüssige,
3. NF_3 (Sdp. —120°),
4. Nachlauf des NF_3; feste Körper;

B. in der Gasfalle, die während der Elektrolyse auf —130° gekühlt wurde:

1. Nachlauf des NF_3, auch SiF_4 enthaltend,
2. N_2O (—89,6°), in kondensierter Form feste Substanzen.
3. NH_2F und Stickstoffsauerstoffluoride (NO_2F: —72,5°, NOF: ca. —60°),
4. Nachlauf des NH_2F.

Kennzeichnung der bis —130° erhaltenen Gasfraktionen.

Das Auftreten von Fluor in größeren Konzentrationen wurde im allgemeinen bei Schmelzen mit etwa 22,5% NH_3 beobachtet. Je sorgfältiger das Salz vorbehandelt, und je trockener es aufbewahrt wurde, desto früher setzte die Bildung von reinem Fluor ein. Nachdem durch eine entsprechende Form der Elektrode völlig

[1]) Darstellung der Fluorwasserstoffsäure, s. O. Ruff, Chem. des Fluors, S. 44.

[2]) Allerdings ist hier das N_2O miterfaßt.

vermieden wurde, daß feuchte Luft zu der Bifluoridschmelze gelangen konnte, wurden bereits bei etwa 26% NH_3 beträchtliche Mengen von Fluor kondensiert. Eine Erklärung dieser Erscheinungen wurde bereits eingangs gegeben[1]).

Die nach dem Fluor übergehende Gasfraktion bot der Kennzeichnung die allergrößten Schwierigkeiten. Die Ausbeute war stets sehr klein; selbst bei mehrtägiger Elektrolyse wurden von der bei etwa —125° siedenden Fraktion nur 1 ccm in flüssiger Form erhalten. Diese Flüssigkeit war zum Unterschied vom NF_3 zitronengelb gefärbt. Die Siedetemperatur liegt sehr nahe bei derjenigen des NF_3; eine vollständige Trennung vom NF_3 war daher kaum möglich. Nur die Reproduzierbarkeit der Siedetemperatur, das Molekulargewicht von annähernd 52 und Teilergebnisse der Analysen rechtfertigten die Formulierung als Stickstoff-2-Fluorid, NF_2.

Es war mehrfach beobachtet worden, daß diese Gasfraktion aus Jodwasserstoffsäure stürmisch Jod freimachte. Die nach dem Zugeben der Säure eingetretene Kontraktion stand zu der Menge ausgeschiedenen Jods stets annähernd im Verhältnis 1 : 4, und zwar näherte sich dieser Wert dem ganzzahligen Verhältnisse um so mehr, je kürzer man die Jodwasserstoffsäure mit dem Gasgemisch reagieren ließ.

Nachdem man gelernt hatte, den NF_3-Gehalt eines Gasgemisches durch Umsetzung mit heißer, konzentrierter Jodwasserstoffsäure quantitativ zu bestimmen[2]), konnte man erkennen, daß bei der lebhaften Reaktion der bei —125° siedenden Fraktion mit verdünnter Jodwasserstoffsäure Stickstoff entstanden war.

Analysenbeispiel: NF_2 enthaltendes Gas von der Dichte 68,0 wurde mit eisgekühlter, etwa 10%iger Jodwasserstoffsäure behandelt. Das NF_2 reagierte sofort mit der Jodwasserstoffsäure und schied Jod aus. Das NF_3 blieb unter diesen Bedingungen praktisch unverändert; es wurde dessen Menge ermittelt und der verbliebene Stickstoff gemessen. Die erst beobachtete Kontraktion, zuzüglich des Volumens des Stickstoffs ließ sich mit der Menge des in der Jodwasserstoffsäure gefundenen Fluors vergleichen: Kontraktion durch HJ: 13,2 ccm; Oxydationswert: 25,5 ccm n/10 Jodlösung. Es wurden also für ein Mol Gas 1,9 = annähernd 2 Mole Jod ausgeschieden, entsprechend der Gleichung:

$$2\,NF_2 + 4\,HJ = 4\,HF + N_2 + 4\,J.$$

In der HJ gefundenes Fluor: 51,1 mg (Theorie für 30 ccm NF_2: 50,9 mg), nebst 1,18 mg NH_3. Von 138,4 ccm Ausgangsgas bestanden also:

30 ccm aus NF_2
und 108,4 ccm aus NF_3.

---

[1]) s. S. 10.
[2]) O. Ruff, Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 197 (1931), 279.

Rechnet man die den ccm entsprechenden Gewichtsmengen aus, so wiegen 30 ccm NF_2: 69,9 mg und 108,4 ccm NF_3: 344 mg. Das sind zusammen: 0,4136 g durch Analyse gefundene Substanz. (Tatsächlich waren 0,4185 g angewandt worden.) Die Differenz von 4,9 mg würde sicherlich fortfallen, wenn die in der Jodwasserstoffsäure gefundenen 1,18 mg NH_3 in geeigneter Weise, z. B. als aus dem NF_3 hervorgegangen, berücksichtigt werden würden.

In anderen Fällen wurde bei der Durchführung der Analysen nur ein Teil der angewandten Substanz wiedergefunden; für diesen aber war das atomare Verhältnis $N : F = 1 : 2$.

Z. B.: Nach Bestimmung des NF_3 wurden 15,8 ccm Stickstoff als Restgas erhalten. 15,8 ccm Stickstoff entsprechen unter Annahme des NF_2: 53,6 mg Fluor; in der Jodwasserstoffsäure gefunden wurden 53,7 mg Fluor.

Über den Verbleib des Gasrestes könnten zur Zeit nur Vermutungen geäußert werden. Immerhin kann nach diesen Ergebnissen die Existenz einer Verbindung vom Typ NF_2 als sehr wahrscheinlich hingestellt werden.

Versuche über die Bildung eines NF bei der Elektrolyse von Schmelzen mit einem NH_3-Gehalt von weniger als 17% sind noch zu wenig geklärt, um ausgewertet werden zu können.

Wie bei der Elektrolyse ammoniakreicher Schmelzen wird auch aus sauren Schmelzen als Hauptprodukt NF_3 gewonnen. Die dem NF_3 unmittelbar folgende Gasfraktion ließ sich auch hier nicht rein gewinnen. Sie enthielt stets zumindest NF_3 und N_2O. Bei den Temperaturen von etwa —100°, bei denen die als NHF_2 bezeichnete, kristalline[1]) Substanz überdestilliert, besitzt auch das NH_2F schon einen beträchtlichen Dampfdruck. Aus der Reaktion derartiger Gasgemische lassen sich daher keine Zahlen gewinnen, die exakte Schlüsse zulassen. Es kann nur festgestellt werden, daß die Dichten der dem NF_3 folgenden Fraktion die gleiche Größenordnung besitzen wie bei den früheren Versuchen. Es wurden folgende Werte für Gasdichten erhalten, 55,0; 55,3; 57,1.

Die Fraktionierung dieser Gasgemische wurde noch dadurch erschwert, daß sich während des Arbeitens häufig Undichtigkeiten in der Apparatur ausbildeten, da diese Gase das Hahnenfett stark angriffen. Daher wurden bei späteren Versuchen alle Quarzhähne aus der Apparatur entfernt. Ähnlich wie beim Arbeiten mit ClF_3 wurde jede Fraktion für sich in einem Quarzröhrchen abgeschmolzen.

---

[1]) Das N_2O erscheint in flüssiger Luft an der Wandung des Gefäßes in Form eines weißen Belages, der sich mit bloßem Auge nicht in Einzelkristalle auflösen läßt; das NHF_2 kristalliert dagegen zumeist in kleinen, leicht zerfließlichen Sternchen; bisweilen werden nur punktförmige Gebilde erhalten, die dicht nebeneinander sitzen. S. Abbildung 3.

Von einer Probe mit der Dichte 53,1 lösten sich nach der Behandlung mit verdünnter Jodwasserstoffsäure 78,5 von 81,3 ccm in Wasser, ohne daß in der Lösung größere Mengen von Fluor oder NH_3 gefunden werden konnten. (Der kleine Rest von 2,8 ccm bestand aus Stickstoff.) Der Siedepunkt dieses Gases lag wesentlich niedriger als die sonst beobachteten Werte. Da es sich hier aber um einen Einzelfall handelt, denen mehrere andere Ergebnisse gegenüberstehen, ist wohl der Wert für den Siedepunkt des NHF_2, nach wie vor, mit annähernd —100° anzusetzen.

Schilderung der höher als —100° siedenden Elektrolysenprodukte.

a) NH_2F und Verunreinigungen.

Leider ließ sich die Bildung beträchtlicher Mengen von N_2O trotz sorgfältigster Aufbewahrung der Schmelze niemals vermeiden.

Von diesem N_2O wurde gelegentlich die Gasdichte ermittelt. Man fand z. B. einen Wert von 42,8. Dieses Gasgemisch wurde mit einer verdünnten Jodwasserstoffsäure behandelt, die mit NaCl gesättigt war, um N_2O aus der Lösung fernzuhalten. Es wurden kleine Mengen von Jod freigemacht, gleichzeitig trat eine geringe Kontraktion ein. Rechnete man aus der Gasdichte aus, wieviel NH_2F maximal dem N_2O beigemischt sein konnte, so stimmte der in der Jodwasserstoffsäure gefundene Fluorwert annähernd mit der theoretisch geforderten Menge überein.

Deshalb wurde bei späteren Versuchen auf die dem N_2O folgende Gasfraktion der größte Wert gelegt. In einem Falle gelang es, durch sehr langsames und vorsichtiges Fraktionieren bei —77° ein Gas von der Dichte 34,3 zu erhalten. (Der theoretische Wert für die Dichte des NH_2F beträgt 35.)

In flüssiger Luft bildet das NH_2F farblose Spieße in tannennadelförmiger Anordnung[1]); der Geruch des Amminfluorides ist stechender als der des Imminfluorides (NHF_2), Hahnenfett wird noch stärker angegriffen. Eingeatmet, verursacht das NH_2F starkes Herzklopfen und Schwindelanfälle[2]), die bei schwereren Vergiftungsfällen mehrere Tage lang wiederkehren. Fehlingsche Lösung wird, wie bereits erwähnt, vom NH_2F sofort reduziert. Die Reduktionswirkung ist nicht mehr nachzuweisen, wenn das NH_2F vorher mit Luft in Berührung gekommen ist. Ammoniaklösung bildet Stickstoff, Natronlauge reagiert mit dem NH_2F ebenfalls unter Gasentwicklung. Verdünnte Jodwasserstoffsäure zeigt auch bei dem reinen Produkt mit der Dichte 34,3 nur geringe Wirkung, ähnlich wie dem Imminfluorid gegenüber. Unter geringfügiger Jodausscheidung und Stickstoffentwicklung löst sich das Gas in der

---

[1]) s. a. Abbildung 3.

[2]) O. Ruff, Z. f. anorg. u. allgem. Chem., 197 (1931), 278.

Säure. Der geringen Stickstoffmenge entsprechend erscheinen geringe Fluor- und Ammoniakmengen in der Lösung. Zieht man eine Parallele zum Chlorammin[1]), so ist zu erwarten, daß auch die Zersetzung des NH_2F keine einfache Reaktion darstellt, sondern z. B. von Umlagerungen zu NHF_2 und NF_3 begleitet sein wird. Tatsächlich wurde in NH_2F enthaltenden Gemischen, in denen nach Art der Darstellung bestimmt kein NF_3 vorhanden sein konnte, nach Umsetzungen, z. B. mit Fehlingscher Lösung oder wässrigem Ammoniak, gelegentlich NF_3 eindeutig nachgewiesen.

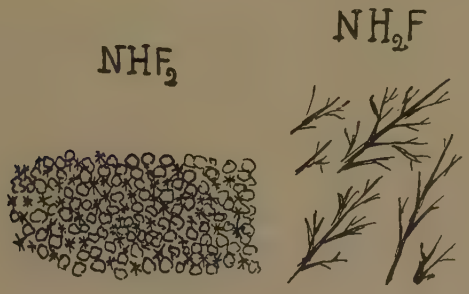

Abbildung 3.
Kristallformen des NHF_2 und NH_2F.

Leider wurde das NH_2F später nicht mehr in reiner Form erhalten. Es wurde beobachtet, daß bei Gegenwart von Fluor das NH_2F bis auf geringe Mengen vernichtet wurde. Gleichzeitig mit dem Fluor traten bei der Elektrolyse saurer Schmelzen Stickstoff-Sauerstoff-fluoride auf, die ebenfalls die Bildung von NH_2F ungünstig beeinflußten. Da Fluor erst gebildet wird, wenn das Bifluorid einen sehr hohen Trocknungsgrad besitzt, erscheint es günstig, zur Darstellung von NH_2F Schmelzen mit geringen Feuchtigkeitsgehalten zu verwenden.

Zur quantitativen Bestimmung des Amminfluorides wurde stets seine Reduktionswirkung auf Fehlingsche Lösung verwendet. Im folgenden ist der Analysengang eines durch Destillation bei etwa —70° erhaltenen Gasgemisches beschrieben:

Ein Gas von der Dichte 66,6 wurde im Dichtekolben mit Fehlingscher Lösung behandelt[2]). Unter Bildung weißer Flußsäurenebel und Ausscheidung von Kupferoxydul löste sich das Gas bis auf ein Restvolumen von 6,3 ccm in dem Reagenz. Dieses Restgas wurde weder von gesättigter Ferrosulfatlösung (Nachweis von NO), noch durch heiße konzentrierte Jodwasserstoffsäure angegriffen

[1]) M. Bodenstein, Z. f. phys. Chem., 137 (1928), 138; 139 (1928), 406.
[2]) Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß sämtliche Reaktionen nur dann zum Ziele führen, wenn die Kolben ganz kurze Zeit nach dem Abfüllen zur Untersuchung gelangen.

(Nachweis von NF_3), stellte also durch Umsetzung entstandenen Stickstoff dar. Die Fehlingsche Lösung wurde vom Cu_2O abfiltriert, in dem Filtrate wurde das Fluor bestimmt. Ammoniak war nicht gebildet worden. Dagegen war Nitrat entstanden (aus dem NO_2F), das nach Reduktion mittels Devardascher Legierung als Ammoniak abdestilliert wurde. Das auf einem Goochtiegel gesammelte Cu_2O wurde etwa eine halbe Stunde vor dem Gebläse geglüht und als CuO gewogen. Bei den geringen Niederschlagsmengen, die stets erhalten wurden, verlief die Umwandlung des Cu_2O in CuO quantitativ.

Nach Beendigung des Versuches zeigte sich der Quarzkolben, in dem die Reaktion vorgenommen worden war, stark angeätzt, man mußte also mit der Anwesenheit von SiF_4 im Ausgangsgase rechnen.

Die Menge an NH_2F war durch seine Reduktionswirkung bestimmt worden:

gewogen: 50,8 mg CuO, entstanden aus
45,7 mg Cu_2O.

Unter der Annahme, daß 2 NH_2F ein Cu_2O erzeugen, entsprechen

$$45{,}7 \text{ mg } Cu_2O \; \frac{22{,}4 \cdot 45{,}7}{71{,}57} = 14{,}3 \text{ ccm } NH_2F.$$

Nach der Bestimmung des NH_2F ließen sich die Anteile des Gasgemisches an NO_2F und SiF_4 aus der Gesamtmenge des gefundenen Fluors und dem für die Gasdichte ermittelten Wert ausrechnen. Es ergaben sich folgende Gleichungen:

Gleichung I: (aus der Dichte)

$$\begin{aligned}
14{,}3 \text{ ccm } NH_2F + x \text{ ccm } NO_2F + y \text{ ccm } SiF_4 &= 121{,}3 \cdot 66{,}6 \\
14{,}3 \cdot 35 + 65\,x + 104\,y &= 121{,}3 \cdot 66{,}6 \\
65\,x + 104\,y &= 8079 - 500 \\
x &= \frac{7579 - 104\,y}{65}
\end{aligned}$$

Gleichung II: (aus dem Fluorwert)

$$\begin{aligned}
\frac{14{,}3 \cdot 19}{22{,}4} + \frac{x \cdot 19}{22{,}4} + \frac{y \cdot 4 \cdot 19}{22{,}4} &= 165 \\
12{,}1 + 0{,}849\,x + 3{,}39\,y &= 165 \\
x &= 180{,}1 - 4\,y \\
\text{aus Gleichung I:} \quad x &= 116{,}6 - 1{,}6\,y \\
\hline
180{,}1 - 4\,y &= 116{,}6 - 1{,}6\,y \\
2{,}4\,y &= 63{,}5 \\
y &= 26{,}5 \\
x &= 180{,}1 - 4\,y \\
x &= 180{,}1 - 106 \\
x &= 74{,}1
\end{aligned}$$

Es waren also nach dieser Rechnung in dem Ausgangsgas 26,4 ccm SiF_4. 74,1 ccm NO_2F und 14,3 ccm NH_2F vorhanden. Addiert man die Gewichte der einzelnen Komponenten:

14,3 ccm NH_2F = 0,0223 g
26,5 ccm SiF_4 = 0,1231 g
74,1 ccm NO_2F = 0,2150 g,

so erhält man auf Grund der vorangegangenen Rechnungen eine Summe von 0,3604 g, die mit der tatsächlich gewogenen Menge von 0,3610 g gut übereinstimmt.

14,3 ccm NH_2F liefern bei der Umsetzung mit Fehlingscher Lösung 8,9 mg Stickstoff (gefunden 7,9 mg); 74,1 ccm NO_2F sollten 46,3 mg Stickstoff in Form von Nitrat geben. (Durch Analyse ermittelt wurden 41,7 mg Stickstoff.) Diese letztere Differenz kann auf eine ungenügende Reduktion des Nitrates zurückgeführt werden, da später beobachtet wurde, daß nur dann reproduzierbare Resultate bei der Nitratbestimmung erzielt wurden, wenn die Lösung vor Beginn der Destillation längere Zeit, etwa über eine Nacht, reproduziert wurde.

Der Umsatz mit Fehlingscher Lösung führte hier nur zum Ziele, weil es sich um ein sehr sorgfältig fraktioniertes Produkt handelte. In den meisten Fällen stand so wenig Ausgangsgas zur Verfügung, daß eine sorgfältige Trennung der Hauptfraktion von Vorlauf und Nachlauf gar nicht durchgeführt werden konnte. Es mußten dann in einer derartigen Fraktion folgende Komponenten bestimmt werden: NH_2F, N_2O (eventuell durch Umsetzung von NHF_2 mit dem Alkali der Fehlingschen Lösung entstanden), NO (aus NOF?), NF_3 und N_2 (als Restgas). Zur Messung der durch Reaktion mit der Fehlingschen Lösung eingetretenen Kontraktion wurde eine gesättigte Kochsalzlösung bekannten spezifischen Gewichtes verwendet, um das N_2O im Gasraum zu halten. Hernach wurde das N_2O mit destilliertem Wasser aus dem Gasrest entfernt. NO und NF_3 wurden in der üblichen Weise bestimmt.

Selbst nach sorgfältigster Ausführung dieser Einzelbestimmungen ist es unmöglich, exakte Zahlen über die Zusammensetzung eines derartigen Gasgemisches zu geben. Bei der Undefiniertheit der Ausgangssubstanz müßten mehrere Annahmen gemacht werden. Es wird daher auf eine weitere Auswertung verzichtet.

Bei der Umsetzung NH_2F enthaltender Gemische mit wässerigem, konzentriertem Ammoniak trat die Reaktion unter Feuererscheinung ein. Hierbei wurden nitrose Dämpfe gebildet, die bald von der Flüssigkeit aufgenommen wurden. Die Nebenreaktionen, Bildung von NO und NF_3, lassen auch hier eine klare Deutung nicht zu.

Interessant verliefen auch einige qualitative Versuche, die mit ähnlichen Gasgemischen ausgeführt wurden. Die überaus heftige Umsetzung mit Anilin kann wohl ebenso gut dem NO_2F wie dem NH_2F zugeschrieben werden. Nur das NH_2F kennzeichnet die

Bildung von Indophenol aus einer Phenollösung, die mit wenig verdünntem Ammoniak versetzt wurde. Hierbei entstand zuerst eine tief dunkelgrüne Lösung, die sich nach dem Verdünnen mit Wasser mit Säuren rot und Basen blau färbte[1]). Mit reinem NO_2F gelang diese Reaktion nicht.

Nachlauf des NH_2F.

Nach Entfernung des NH_2F und seiner Verunreinigungen blieb bisweilen ein festes grünlich-gelbes Kondensat in der Gasfalle zurück, das jedoch in den wenigsten Fällen unzersetzt erhalten werden konnte. Es war gefährlich, dieses Gas zu erwärmen, bis sein Dampfdruck eine Atmosphäre erreichte. In diesem Punkte setzte bisher stets eine explosionsartige Zersetzung ein, die die Fraktionierapparatur zertrümmerte. Schon daraus konnte ersehen werden, daß es sich nicht um Chlor handeln konnte, wie ursprünglich angenommen wurde. Doch war dieses Gas stets durch Chlor verunreinigt, solange die der Elektrolyse unterworfene Schmelze nicht vom Chlor befreit wurde. Diese Mischung war besonders reaktionsfähig.

Es ist bisher erst in einem Falle gelungen, durch vorsichtiges Destillieren unter stark vermindertem Druck einen Dichtekolben mit einem verhältnismäßig reinem Produkte zu füllen. Der Geruch dieses Gases ähnelte dem des Nitrosylchlorides.

Bereits früher war beobachtet worden, daß während des Fraktionierens die Dampfdichten wieder anstiegen, wenn die Hauptmenge des NH_2F entfernt worden war (z. B. D = 34,3; 67,1; 73,8).

Das Gas mit der Dichte 73,8 wurde mit schmelzendem Natrium zur Reaktion gebracht, um zu prüfen, ob hier überhaupt ein Fluorid vorlag. Die Reaktion verlief sehr heftig, im Natrium konnten beträchtliche Mengen von Fluor und ein wenig Chlor nachgewiesen werden. Geringe Mengen einer weißen, festen Substanz, die sich an einer kühleren Stelle des Reaktionsraumes niedergeschlagen hatten, erwiesen sich durch ihre Reduktionswirkungen auf Silbernitrat und Fehlingsche Lösung als Hydrazin. Es war also anzunehmen, daß dem Ausgangsgas noch NH_2F beigemischt war. Da das NH_2F ein sehr niedriges Molekulargewicht besitzt, muß also die Dichte des fremden Gases wesentlich höher als die Dampfdichte des Ausgangsgases (D = 73,8) liegen.

Tatsächlich wurde bei dem nächsten Versuche, der mit chlorfreier Schmelze ausgeführt wurde, für die gleiche Fraktion eine Dampfdichte von 84,3 erhalten. Es wurde ferner beobachtet, daß dann bessere Ausbeuten an diesem Produkt erzielt wurden, wenn gleichzeitig Fluor in größeren Mengen gebildet wurde. Auch diese Tatsache wies darauf hin, daß es sich hier um ein hochfluoriertes

[1]) Die gleiche Reaktion wurde von Raschig am NH_2Cl durchgeführt. s. Dr. F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 68.

Produkt handeln mußte. Ferner war in jedem Gefäß, in dem sich dieses Gas befunden hatte, Nitrat mit Nitronlösung deutlich nachzuweisen.

So lag die Vermutung nahe, daß vielleicht ein NF_5 gebildet worden war. Wenn auch diese Vermutung bis heute nicht zur unbedingten Gewißheit geworden ist, so kann sie doch durch starke Anhaltspunkte gestützt werden.

Durch Destillation bei etwa —46° wurde ein Gas von der Dichte 90,4 erhalten. (Auch hier wurde nach dem Abfüllen des Dichtekolbens die Apparatur durch eine heftige Explosion zerstört.) Dieses Produkt enthielt noch NH_2F, dessen Menge in üblicher Weise durch seine Reduktionswirkung auf Fehlingsche Lösung festgestellt wurde. Die Umsetzung verlief dieses Mal so heftig, daß der Dichtekolben merklich warm wurde. Bis auf ein geringes Restvolumen wurde das Gas von der Lösung aufgenommen. Im Filtrate vom Cu_2O wurden 49,8 mg N_2 als Nitrat gefunden. Es wurde nun ausgerechnet, wieviel NF_5 maximal in dem Ausgangsgase enthalten sein konnte, wenn das Gasgemisch aus NF_5 und NH_2F bestanden hätte[1]). Tatsächlich zeigte es sich, daß der dem NF_5 entsprechende Stickstoff quantitativ als Nitrat wiedergefunden wurde:

(Die Ausgangsmenge Gas betrug 106,8 ccm.)

$$x.109 + (106{,}8 - x) \cdot 35 = 106{,}8.90{,}4$$
$$109\,x + 3740 - 35\,x = 9650$$
$$109\,x - 35\,x = 9650 - 3740$$
$$74\,x = 5910$$
$$x = 79{,}9$$

79,9 ccm NF_5 wiegen 0,3890 g

106,8 — 79,9 = 26,9 ccm NH_2F „ 0,0420 g

d. s. zusammen: 0,4310 g.

Diese Zahl stimmt mit der tatsächlich angewandten Ausgangsmenge von 0,4304 g fast theoretisch überein. Durch Reduktionswirkung wurden aber nur 9,8 ccm NH_2F gefunden, doch ist es durchaus wahrscheinlich, daß ein Teil des NH_2F durch das NF_5 oxydiert wurde. Der einzige Widerspruch liegt in dem gefundenen Fluorwerte. Es wurde nur ein Bruchteil der erforderlichen Menge gefunden (70,4 mg statt 0,3608). Hierzu ist noch folgendes zu bemerken: Einmal ist die Fluorbestimmung in der Fehlingschen Lösung recht schwierig durchzuführen, andererseits wurde beim Eindampfen und Glühen der Reaktionslösung eine starke Gasentwicklung beobachtet, so daß hierdurch Fluor enthaltendes Gas der Bestimmung verloren gegangen sein kann.

Es muß späteren Versuchen vorbehalten bleiben, diese Fragen zu klären.

---

[1]) Unter der Annahme, daß das Gemisch aus Stickoxyden (Dichte des N_2O_4 = 92) und NH_2F bestanden hätte, führten die Rechnungen nicht zum Ziele. Da das Ausgangsgas nur leicht gelblich gefärbt war, konnten Stickoxyde in größeren Konzentrationen nicht anwesend sein.

In der folgenden Tabelle sind die
Ammonfluorid-Fluorwasserstoffgemischen

NH_3-Konzentration	Elektrolysier-temperatur	Explosionsgefahr
31—29%	126—124°	
29%		
29—27%	124—112°	ab etwa 28,6%
26,9%		
27—ca. 24,5%	112—65°	nur bei der Elektrolyse oberhalb 100°
ca. 26,2%		
ca. 24,5—16%	65—40°	nur bei der Elektrolyse oberhalb 100°

Versuche über die Einwirkung von gasförmigem Fluor auf Ammoniumbifluorid-Fluorwasserstoffgemische.

In den bisher beschriebenen Versuchen wurden die Stickstofffluoride ausschließlich durch Elektrolyse von Ammoniumbifluorid-Fluorwasserstoffgemischen dargestellt. Man hoffte nun, diese Verbindungen in reinerer Form zu erhalten, wenn man gasförmiges Fluor mit der Bifluorid-Schmelze reagieren ließ.

Man ersetzte die Graphitanode einer Mg-Elektrode durch ein Mg-Rohr, das tief in die Schmelze eintauchte. Durch dieses Rohr wurde in das geschmolzene Salz ein langsamer Fluorstrom eingeleitet. Da sich bei Schmelzen mit höheren NH_3-Gehalten (bis etwa 26% NH_3) die Zuleitung dauernd verstopfte, wurde der erste Versuch an einer Schmelze von annähernd eutektischer Zusammensetzung[1]) (23,4% NH_3) durchgeführt.

10 ccm Fluor[2]) wurden im Verlaufe von etwa 2 Stunden durch das auf 90° erhitzte Bifluorid geleitet. Hierbei wurde in der auf —130° gekühlten Gasfalle sehr wenig weiße, kristalline Substanz (NHF_2), neben festem gelbem Körper (NF_5?) erhalten; der Hauptanteil des Fluors wurde unverändert zurückgewonnen.

---

[1]) Das Eutektikum zwischen $NH_3 \cdot 2\,HF$ und $NH_3 \cdot 4\,HF$ liegt bei 22,8% NH_3. s. a. Zustandsdiagramm S. 15.

[2]) in verflüssigter Form gemessen.

rgebnisse der Elektrolyse von
ch einmal tabellarisch zusammengefaßt.

Hauptprodukt	Nebenprodukte	Beginn der Bildung von
N_2	N_2O, wenig NHF_2	
		NF_3
NF_3	N_2, N_2O, NHF_2	
		NH_2F
etwa gleiche NF_3	Mengen bei ca. 25% N_2O, NHF_2, NH_2F	
		Fluor
NF_3	wenig N_2, N_2O, NOF, NO_2F, NHF_2, NH_2F, F_2, NF_5	

Bei etwa —49° erreichte dieses Gasgemisch den Dampfdruck einer Atmosphäre; gleich darauf trat unter Feuererscheinung eine heftige Explosion ein, die die Apparatur zertrümmerte.

Bei einem zweiten Versuche wurde während eines ganzen Arbeitstages Fluor durch ein Gemisch mit etwa 24,8% NH_3 geleitet. Das in dieser Zeit gesammelte Reaktionsprodukt reichte gerade aus, um einen Dichtekolben zu füllen, der mit flüssigem, konzentriertem Ammoniak umgesetzt wurde. Die Reaktion trat auch hier unter Feuererscheinung und Bildung nitroser Gase ein; gleichzeitig wurde Kieselsäure gebildet. In dem Gasrest wurden NO, NF_3 und H_2 ermittelt. Auf eine quantitative Auswertung der Analysenzahlen mußte auch hier verzichtet werden.

Der nach der Dichtebestimmung in der Fraktionierapparatur verbliebene Gasrest wurde in ein Kölbchen gezogen und mit Fehlingscher Lösung zur Reaktion gebracht: Es trat sofort Reduktion ein. NH_2F war also bestimmt in den Reaktionsprodukten enthalten.

Bei dem Versuche, Stickstoffluoride durch Reaktion von Fluor auf Ammoniumbifluorid-Fluorwasserstoffgasgemische zu erhalten, waren also NH_2F (nachgewiesen durch Reduktion Fehlingscher Lösung), NHF_2 (kenntlich an seiner Kristallstruktur), NF_3 (durch Analyse bestimmt) und NF_5 (erkannt an seiner Farbe und explosionsartigen Zersetzung) nachweisbar gebildet worden; doch waren die Ausbeuten so gering, daß auf eine Fortführung dieser Versuche verzichtet wurde.

Schluß.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der Darstellung der Stickstoffluoride fast niemals reine Stoffe, sondern stets Gleichgewichte vieler Komponenten erfaßt wurden. Die stabile Form, dem das Gleichgewicht zustrebt, ist die stark exotherme Verbindung, das NF_3.

Dementsprechend nimmt die Reaktionsfähigkeit vom NH_2F über das NHF_2 zum NF_3 hin ab. Das NF_2 ist als stark ungesättigte Verbindung gefärbt. Wie aus den bereits früher angestellten, atomtheoretischen Betrachtungen hervorgeht, kann ein NF_5, wenn es überhaupt existiert, nur eine äußerst instabile Verbindung darstellen.

Zusammenfassung.

Bei der Elektrolyse von Ammonfluorid-Fluorwasserstoffgemischen bilden sich, vor allem bedingt durch die Ammoniakkonzentration und Temperatur des Elektrolyten, Stickstoffluoride in verschiedenem Verhältnis.

Das für die Arbeit wesentliche Teildiagramm des Systems NH_3/HF wird angegeben.

Die günstigsten Bedingungen für die Darstellung von NF_3 werden mitgeteilt.

Neben dem NF_3 erscheinen mindestens drei andere Gase, die als Immin-, Ammin- und Stickstoff-2-Fluorid bezeichnet werden. Die zunächst gebildeten Fluoride sind NH_2F und NHF_2, von denen das erstere besonders wenig temperaturbeständig ist und deshalb erst bei Temperaturen unterhalb etwa 100° mit weniger als 26,9% NH_3 zu gewinnen ist. NF_2 entsteht in den sauersten Schmelzen (bis ca. 16% NH_3).

Auch die Existenz eines NF_5 erscheint möglich; es tritt in den HF-reichsten Schmelzen bis etwa 16% NH_3 auf; unter 10% NH_3 wird praktisch nur noch Fluor erhalten.

Bei der Einwirkung gasförmigen Fluors auf Ammoniumbifluorid-Fluorwasserstoffgemische werden NF_3 und NH_2F als Reaktionsprodukte sicher nachgewiesen. NHF_2 und NF_5 werden nur durch ihr Aussehen identifiziert.

Lebenslauf.

Am 27. 6. 1905 wurde ich als Tochter des Kaufmanns Simon Staub in Breslau geboren. Von 1911—1916 besuchte ich das Kunitz-Malberg-Lyzeum, hernach die staatliche Augusta-Schule, an der ich Ostern 1924 das Abiturium bestand.

Nach einjähriger kaufmännischer Tätigkeit begann ich im Sommersemester 1925 das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg. Im Wintersemester 1925/26 wurde ich an der Technischen Hochschule in Breslau immatrikuliert, an der ich im Juni 1929 meine Diplom-Hauptprüfung bestand.

Seit dieser Zeit bin ich im Anorganisch-chemischen Institut der hiesigen Hochschule als Assistentin tätig.

Die vorliegende Arbeit wurde im Juni 1929 begonnen und im April 1932 abgeschlossen.

DRUCKEREI SCHATZKY
BRESLAU 5